

شیمی آب و فاضلاب (مناسب برای آزمون کاردانی به کارشناسی)

ساختمان آب و خواص فیزیکی آن

ساختمان :

آب نتیجه ترکیب اکسیژن و هیدروژن طبیعی است . مولکول آن (H_2O) دارای وزن مولکولی ۱۸ است . مطالعه مناسب آب در واقع مطالعه ساختمان آب است که در پرتو آن بسیاری از خواص حیات بخش و مفید آب روشن خواهد شد . در ملکول آل دو اتم هیدروژن با اتم اکسیژن زاویه 105° تشکیل می دهد و یک مولکول غیر متقارن را بوجود می آورد . آب در واقع مخلوطی از چندین وزن مولکولی می باشد ، زیرا شامل ترکیبات متقابلی از ایزوتوپهای مختلف هیدروژن و اکسیژن است ، لکن عملاً " وزن مولکولی آب را ۱۸ در نظر می گیرند .

انرژی تشکیل :

انرژی تشکیل استاندارد آب در 25° درجه سانتیگراد و فشار ۱ اتمسفر برابر است با $68/317$ - کیلو کالری بر مول ($kcal/mole$) . واکنش تشکیل آب از اتمهای هیدروژن و اکسیژن گرمازا است و آب که محصول این واکنش است دارای انرژی بسیار کمتری نسبت به مواد اولیه است .

ابعاد :

زاویه های $H-O-H$ ، 105° درجه و ساختمان الکترونی آن تترا هیدرال است .

پلاریته :

ساختمان آب دارای توزیع غیر یکنواخت بار الکتریکی است و اکسیژن دارای بار جزئی منفی و هیدروژنها دارای بار

جزئی مثبت هستند . این توزیع غیر یکنواخت بر اساس تشکیل پیوند هیدروژنه در آب می باشد

خواص آب :

آب به علت داشتن پیوند هیدروژنه نسبت به ترکیبات مشابه با وزن مولکولی نزدیک به هم (SH_2) دارای نقطه ذوب و نقطه جوش بالاتری است . ویژگیهای بی نظیر آب از نظر ظرفیت گرمایی ، دانسیته ، ویسکوزیته و کشش سطحی هم به این جهت می باشد .

دانسیته :

دانسیته آب تابع دماست . دانسیته یخ صفر درجه سانتیگراد ، $0/91671 \text{ g/ml}$ و دانسیته آب صفر درجه سانتیگراد $0/99867 \text{ g/ml}$ می باشد . حجم مولی آب در صفر درجه $18 \text{ cm}^3/\text{mole}/\text{mole}$ است که با تبدیل به یخ صفر درجه ، $8/3\%$ تغییر خواهد کرد . این افزایش حجم به علت ساختمان کریستالی یخ می باشد . مزیت افزایش حجم در تبدیل آب به یخ این است که در انجماد آنها ، یخ که سبکتر است بالا آمده و موجودات آبی را از انهدام نجات می دهد . آب در حدود 4°C بیشترین دانسیته را دارد که مقدار آن 1 g/ml می باشد . جرم مخصوص یا دانسیته آب خالص در 15°C و فشار ۱ اتمسفر $1/0281 \text{ kg/lit}$ است . یک کاربرد دانسیته آن است که داشتن وزن مخصوص می توان انرژی لازم را برای پمپاژ محاسبه کرد . با حفاظت مناسب از لوله ها از انجماد در نقاط سرد می توان از شکستگی آنها جلوگیری کرد .

ذوب و تبخیر :

یخ در 0°C ذوب می شود و آب در 100°C و فشار ۱ اتمسفر تبدیل به بخار می شود و حجم آن ۱۶۰۰ برابر افزایش می یابد . اگر فشار آب به 35 psi برسد ، نقطه جوش به $^\circ\text{C}$

۱۳۸/۳ رسیده و حجم بخار تولید شده ۵۰۰ برابر آب می‌گردد . اگر آب حاوی املاح باشد نقطه ذوب آن پایین تر و نقطه جوش آن بالاتر می‌رود و به اصطلاح محدوده حالت مایع گسترش می‌یابد .

ظرفیت گرمایی :

ظرفیت حرارتی و گرمایی آب $4180 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$ می‌باشد . این پارامتر هم تابع دما است و حداقل مقدار آن در 35°C است . گرمای نهان ذوب آب 79 kcal/kg و گرمای نهان تبخیر آن 539 kcal/kg می‌باشد . به علت داشتن این خواص گرمایی بالا آب به عنوان یک سیال حامل حرارت مورد استفاده قرار می‌گیرد . از خاصیت انرژی حرارتی و ازدیاد قابل ملاحظه حجم آب از مایع به بخار ، برای گرم کردن و به حرکت درآوردن تلمبه ها و ماشین آلات مختلف استفاده می‌شود .

ویسکوزیته یا گرانیروی :

ویسکوزیته یا گرانیروی معیاری از مقاومت توده سیال در برابر جریان و حرکت می‌باشد . ضریب ویسکوزیته نسبت به مواد مشابه زیادتر است . ضریب ویسکوزیته آب با افزایش دما کاهش می‌یابد چون با افزایش دما نیروهای بین مولکولی کم می‌شود . تاثیر دما روی ویسکوزیته در فرایندهای فیزیکی شیمیایی تصفیه تاثیر می‌گذارد . انعقاد و لخته سازی ، ته نشینی ، فیلتراسیون و بعضی فرایندهای دیگر همه در دماهای بالا موثرتر هستند . به همین جهت تصفیه خانه هایی که برای آب و هوای سرد طراحی می‌شوند باید دارای ملاکهای طراحی ملاحظه کارانه تر باشند . مثلاً " سرعت پمپاژ برای شستشوی معکوس صافی ها ، باید آنچنان باشد که تاثیر تغییر ویسکوزیته را لحاظ کند . ویسکوزیته علت اصلی افت فشار در سیستم های

انتقال می باشد . مقدار ویسکوزیته آب دارای املاح بیش از آب خالص است .

کشش سطحی :

به نیروهایی اشاره دارد که سطح یک حجم مشخصی از مایع را به حداقل می رسانند . این نیروها باعث می شوند که هنگام افتادن یک قطره از هوا به صورت کروی در آید . کشش سطحی آب نسبت به ترکیبات مشابه زیادتر است .

حرکت قطبی (Dipole moment) :

حرکت قطبی آب به این علت است که مرکز بارهای مثبت و منفی مولکول آب روی هم قرار ندارند و مولکول قطبی است . حرکت قطبی آب ، آنرا یک حلال بسیار خوب برای مواد یونی ساخته است هر چند که مولکول آب به تنهایی کووالان است ولی مولکول قطبی آب به سطح کریستال یونی جذب می شود و هنگام جدا شدن یونها از کریستال جامد ، مولکولهای آب آنرا کاملاً احاطه می کنند .

هدایت الکتریکی :

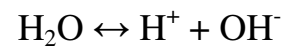
آب خالص هادی خوبی برای جریان الکتریسیته نیست چون مولکول آب به مقدار خیلی کم یونیزه می شود و در هر لیتر حدود 10^{-7} مول H^+ و 10^{-7} مول OH^- تولید می شود . معمولاً آب مقطر در تعادل با CO_2 هوا دارای هدایتی حدود $k = 70 \times 10^{-6} \Omega^{-1}m^{-1}$ یا $70 \mu mho/m$ می باشد . امروزه برخی از صنایع نیاز به آب فراوان با هدایت ویژه بسیار پایین ($5/5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}m^{-1}$) برای استفاده های خاص مثل آبکشی مواد در صنایع نیمه هادیها دارند . هر چند که آب کاملاً خالص هادی خوبی برای جریان الکتریسیته نیست ، لکن یکی از خواص بسیار مهم محلولهای یونی توانایی آن در هدایت جریان می باشد . در این محلول ها ، یونهای تفکیک شده بار الکتریکی را حمل خواهند کرد . مقدار هدایت یک

- محلول توسط عواملی نظیر غلظت یونها ، ترکیب یونها و دما تغییر خواهد کرد و به طور خلاصه به علت :
- ازدیاد دما (به علت افزایش سرعت حرکت یونها) هدایت افزایش می یابد .
 - افزایش غلظت یونها موجب افزایش هدایت می شود .
 - نوع یونهای محلول

نوع یونها بدین دلیل روی هدایت الکتریکی آب اثر می گذارند که بعضی یونها حاوی بیش از یک بار الکتریکی است و بعضی از یونها به علت مشخصات بار و حجم خودشان از بقیه سریعتر در محلول حرکت می کنند .

یونیزاسیون :

قبلاً" نیز ذکر شد که مولکول آب به مقدار خیلی کم یونیزه می شود و در هر لیتر حدود 10^{-7} مول H^+ و 10^{-7} مول OH^- تولید می کند .



فشار اسمزی :

پدیده مهم دیگری که در آب حاوی املاح اتفاق می افتد فشار اسمزی است که وابسته به مواد محلول (حل شده) و نه آب (حلال) می باشد . اگر دو محلول را با یک غشاء ازهم جدا کنیم آب از محلول رقیق تر خارج شده و وارد محلول غلیظ تر می شود . این فرایند کنترل کننده فعالیت تمام سلولهای حیاتی است . این پدیده تاثیر حفاظت مواد غذایی را با نمک زدن آن توجیه می کند .

ترکیبات و عناصر مورد استفاده در شیمی آب

هر عنصر با دیگر عناصر در اندازه ، وزن و خواص شیمیایی تفاوت دارد . وزن اتمی عناصر نسبت به وزن کربن که ۱۲ است اندازه گیری می شود . این وزن که بر حسب گرم بیان می شود یک اتم گرم آن عنصر نامیده میشود . مثلاً" جرم یک

اتم گرم از آلومینیوم برابر ۲۷ است . وزن اکی والان (اکی والان گرم) ک عنصر برابر است با وزن اتمی تقسیم بر ظرفیت . ظرفیت یک عنصر عبارت است از قدرت ترکیب شوندگی آن نسبت به اتم هیدروژن که دارای ظرفیت ۱ است . لذا یک عنصر با ظرفیت ۲+ می تواند دو اتم هیدروژن را در ترکیبی برداشته و جایگزین آنها شود . سدیم دارای ظرفیت ۱+ است در حالیکه کلر دارای ظرفیت ۱- است و لذا یک اتم سدیم با یک اتم کلر ترکیب می شود و تشکیل یک مولکول NaCl می دهد . وزن یک ترکیب که برابر با مجموع اوزان عناصر ترکیب شونده آن است وزن مولکولی آن جسم و به عبارت ساده تر یک مول می گویند . مجموع جرم های اتمی عناصر تشکیل دهنده یک ماده مرکب ، جرم مولکولی آن خوانده می شود که اگر بر حسب گرم بیان شود مول یا مولکول گرم نامیده می شود . نکته : جرم اتمی و جرم مولکولی ، اعدادی نسبی و بدون بعد هستند . بعضی از گروه های خاص اتمها با هم به عنوان یک واحد در تعداد زیادی از مولکولهای بزرگ شرکت می کنند که به آنها رادیکال گفته می شود . رادیکالها انواع و اقسام گوناگون دارند مثل گروه هیدروکسیل (OH⁻) .

حلالیت و یونیزاسیون

جهت حل یک ماده در آب باید پیوستگی ذرات و یونها از بین برود . بین ذرات یک ماده به علت وجود نیروهای زیر پیوستگی وجود دارد :

- نیروهای بین اتمی شامل پیوندهای قوی شیمیایی (الکترووالانس و کئووالانس)

- نیروهای بین مولکولی شبیه پیوند هیدروژنی (H₂O) ، نیروهای واندروالس (H₂) که ذرات را با نیروهای ضعیفی به هم اتصال می دهد .

حلالیت مایعات :

چون مولکول آب قطبی است ، حلالیت يك مایع در آب بستگی به پلاریته مولکولهای آن دارد . مثلاً " مولکولهایی که دارای گروههای OH^- (الکل ها و قندها) ، SH^- و NH_2^- هستند خیلی قطبی بوده و لذا در آب خیلی محلول می باشند . در حالیکه دیگر مایعات مثل هیدروکربن ها ، روغن و چربی که غیر قطبینه خیلی کم محلول هستند . در مواد غیر محلول ممکن است امتزاج بوجود بیاید که بستگی به محدوده دما دارد . مثلاً " آب و فنل در بالاتر از $63/5$ درجه سانتیگراد به هر نسبتی با هم مخلوط می شوند و یا تري متیل آمین در کمتر از $18/5$ درجه سانتیگراد در تمام نسبتها با آب محلول هستند .

حلالیت جامدات :

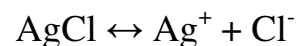
مولکولهای منفرد و یا یونها پراکنده در آب را اجسام و مواد محلول گویند . غلظت کل مواد محلول را بوسیله آزمایش باقیمانده تبخیر اندازه گیری می کنند . حلالیت اجسام در آب بستگی به ماهیت و ساختمان مواد (گروه های تشکیل دهنده آن) و عوامل فیزیکی دیگر از قبیل حرارت و غیره دارد . گروه های مولکولی به دو دسته آب دوست و آب گریز تقسیم می شوند . در محلول های حقیقی غلظت ماده حل شده را به صورتهای زیر نشان می دهند :

- غلظت وزنی : مقدار وزن حل شده در واحد وزن حلال
- جزء مولي : نسبت تعداد مول حل شده به کل مولها
- مولالیته : تعداد مولهای حل شده در يك لیتر محلول
- نرمالیته : تعداد اکی والان گرم از ماده حل شده در يك لیتر محلول

حاصلضرب حلالیت :

غیر از اجسامی که به طور کامل در آب حل می شوند ، بقیه کم و بیش در آب محلول هستند . مثلاً " کلرور نقره و

سولفات باریم خیلی نامحلول می باشند اما در آب این دو ترکیب هم به مقدار کم حل می شوند و تعادل زیر را بوجود می آورند .



در واقع در مورد این ترکیبات ، حالت اشباع با حل شدن مقدار کمی از ماده در آب به دست می آید . تعادلی که بین کریستال های یک ترکیب در حالت جامد و یون های آن در محلول وجود دارد را می توان به زبان ریاضی بیان کرد مثلاً" در مورد کلرور نقره می توان چنین نوشت :

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}]$$

$[\text{AgCl}]$ بیانگر غلظت کلرور نقره در حالت جامد است که در برابر مقدار ثابت K_s می باشد ، بنابراین :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = KK_s = K_{sp}$$

برای ترکیبات پیچیده تر حاصل ضرب حلالیت به صورت های دیگر نوشته می شود . مثلاً" :

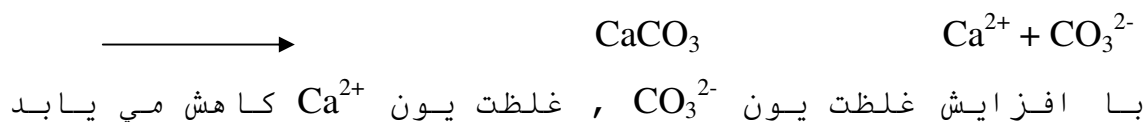
$$[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = K_{sp}$$

قابل ذکر است که K_{sp} یا حاصل ضرب حلالیت برای یک دمای معین ثابت است ، هر چه حجم کمتر محلول باشد K_{sp} کوچکتر خواهد بود . برای کربنات کلسیم که حلالیت آن 12 mg/l است K_{sp} یا حاصل ضرب حلالیت برابر $10^{-8.32} \text{ mole/lit}$ است . همچنین با تشابه تعریف PH :

$$PK_s = -\log 10^{-8.32} = 8.32$$

اثر یون مشترک :

می توان از رابطه تعادلی برای اجسامی که حلالیت ناچیزی در آب دارند یا انحلال آنها ۱۰۰٪ یونی نمی باشد (مثل اسید استیک) اثر افزایش یون مشترک را پیش بینی کرد . مثلاً " اگر در محولی که حاوی سولفات باریم است کلرور باریم اضافه کنیم ، غلظت یون سولفات باید کاهش و مقدار رسوب BaSO_4 باید افزایش یابد تا اینکه K_{sp} ثابت بماند همچنین بعضی از یونها با مواد شیمیایی مثل مواد پلاته حلالیت برخی اجسام را زیاد می کنند . نمونه تاثیر وین مشترک در کاهش حلالیت :



یونیزاسیون (Ionization) :

به طور کلی وقتی ماده ای (اعم از آلی یا معدنی) در آب قرار گیرد و حل شود به مولکولها و یونها (رادیکالها) تجزیه می شود . وقتی که بعضی از ترکیبات مثل نمک های معدنی حل شوند ، خواص الکتریکی ویژه ای ممکن است در آب مشاهده شود . مثل افزایش هدایت محول ، امکان الکترولیز و غیره . این مطلب از تجزیه جزئی مولکولها به اجزاء ساده و حاوی بار الکتریکی (کاتیونها و آنیونها) ناشی می گردد . بعضی از اسیدها و بازها حتی در محولهای نسبتاً غلیظ به طور کامل تجزیه می شوند که به آنها الکترولیتهای قوی گفته می شود . برای مثال یک محلول معمولی نمک طعام حاوی مولکولهای NaCl نخواهد بود بلکه دارای Na^+ و Cl^- می باشد . دیگر مواد مثل اسید استیک CH_3COOH فقط به طور جزئی در محلولها تجزیه می شوند که به آنها الکترولیتهای ضعیف گویند . در این حالت

اسیدیته کل که شامل تمام یونهای هیدروژن است با اسیدیته آزاد که شامل H^+ است که واقعا وجود دارد متفاوت است. آب به تنهایی، به طور جزئی طبق واکنش برگشت پذیر به یونها تجزیه می شود.



این رابطه بدین معنی است که در آب هم مولکولهای H_2O و هم یونهای OH^- (یون هیدروکسید) و H^+ وجود دارد.

اسیدها ، بازها ، PH و محلولهای تامپون

تعریف اسید و باز :

اسید اگر در حلالی حل شود یون H^+ تولید می کند ولی باز یون OH^- تولید می کند. یون هیدروژن (H^+) شدیداً فعال است و در محلول به صورت آزاد وجود ندارد بلکه با یونهای حلال (آب) ترکیب می شود :



اسیدها را بر حسب شدت تجزیه و تولید H^+ به دو دسته تقسیم می کنند.

- اسید قوی مثل HCL که الکترولیتهای قوی هستند و در آب به طور کامل تجزیه می شوند (در محلولهای رقیق)



- اسید ضعیف مثل اسید استیک که الکترولیتهای ضعیف هستند و در آب کم تجزیه می شوند.



قدرت يك اسید به میزان یونهای هیدروژن آزاد شده توسط آن اسید بستگی دارد. بنابراین با اندازه گیری فعالیت

یونهای هیدروژن در یک محلول اسیدی می توان به قدرت اسید پی برد .

به طور کلی اسیدها تمایل به افزایش غلظت H^+ و بازها تمایل به کاهش غلظت H^+ دارند . اسیدها یا بازهای ضعیف وقتی در محلولها قرار گیرند دارای دو قسمت تفکیک شده و تفکیک نشده می باشند که یک رابطه تعادلی را بوجود می آورند :



K_1 و K_2 : ضریب سرعت واکنش های رفت و برگشت (در حالت تعادل سرعت واکنش های رفت و برگشت مساوی می شود) .

$$K_1 [\text{HA}] = \text{سرعت واکنش رفت و برگشت (طرف راست)}$$

$$K_2 [\text{H}^+] [\text{A}^-] = \text{سرعت واکنش برگشت (طرف چپ)}$$

$$K_1 [\text{HA}] = K_2 [\text{H}^+] [\text{A}^-]$$

بعد از مرتب کردن این رابطه خواهیم داشت :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

K_a را ثابت تفکیک اسید گویند و معرف قدرت اسیدی با شدت یونیزاسیون است . برای سهولت $(-\log K_a)$ را با PK_a نشان می دهند .

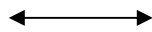
$$PK_a = -\log K_a$$

همچنین ثابت تفکیک بازهای ضعیف K_b را گویند .

PH :

PH اصطلاحی است که برای بیان شدت حالت اسیدی یا بازی یک محلول بکار می رود و مربوط به همان اکتیویته یون هیدروژن می باشد . PH در تمام کارهای تصفیه آب و فاضلاب از اهمیت زیادی برخوردار است . در تصفیه آب فاکتوری

است که باید در انعقاد و لخته سازی ، ضد عفونی کردن ، نرم سازی آب ، کنترل خورندگی و ... مورد توجه قرار گیرد . در تصفیه بیولوژیک فاضلاب PH باید در محدوده مناسبی کنترل شود ، در بعضی از فرایندها مثل اکسیداسیون سیانور و یا احیاء کرم و ... نیز PH باید در محدوده کوتاهی کنترل شود . به علت اهمیت فراوان PH و ارتباط آن با اسیدیته و قلیائیت درک جنبه های تئوریک و کاربردی PH بسیار مهم است . برای درک مبانی تئوریک PH ، یونیزاسیون آب را در نظر می گیریم . آب خالص به مقدار کمی تجزیه می شود .



ثابت تفکیک این تجزیه چنین است :

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$= K_a$$

$$[\text{H}_2\text{O}]$$

چون درصد تجزیه فوق بسیار ناچیز است (یک مولکول در هر ۵۵۰ میلیون مولکول) لذا در رابطه فوق $K [\text{H}_2\text{O}]$ عددی است ثابت که به نام ضریب تفکیک آب نامیده می شود و آن را به K_w نشان می دهند (قابل ذکر است که غلظت آب خالص

۵/۵۵ مول در لیتر است) . بنابراین :

$$K_w = 10^{-14} \text{ mole / lit at } 25^\circ\text{C} \quad [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad K_w =$$

$$PK_w = -\log K_w = 14$$

چون برای آب خالص $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ پس :

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$PH = -\log [\text{H}^+] = 7$$

به طور کلی چنین تعریف می شود :

$$\text{PH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{PH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

مثلاً " اگر $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ باشد ، در این صورت :

$$\text{PH} = -\log 10^{-3} = \log \frac{1}{10^{-3}} = \log 10^3 = 3$$

قابل توجه است که هر محلول حاوی آب دارای یون های آزاد H^+ و OH^- می باشد و اگر یکی از این دو زیاد شود دیگری کاهش می یابد و بر عکس .

تمرین ۱ :

PH مربوط به HCL و NaOH دارای نرمالیت ه های زیر را حساب کنید .

PH آب بویژه نقش مهمی در حالت خورندگی و تشکیل رسوب آبها دارد و با کنترل مناسب آن می توان این مسائل را کاهش داد . دقت شود که PH ، کل اسیدیته یا قلیائیت یک محلول را نشان نمی دهد . اسیدیته آب معیاری از ظرفیت آن در خنثی سازی بازها و قلیاها می باشد و در آبهای که PH آنها کمتر از ۸/۲ باشد وجود دارند و در آبهای طبیعی به علت حضور CO_2 و اسیدهای معدنی قوی ایجاد می شود . اسیدیته مربوط به اسیدهای معدنی قوی ، کمتر از ۴/۵ و اسیدیته مربوط به CO_2 بین ۴/۵ تا ۸/۳ می باشد . اسیدیته متیل اورانژ تا ۴/۵ و اسیدیته فنل فتالین تا ۸/۳ می باشد و اسیدیته کل مجموع این دو مقدار می باشد .

تجزیه نمک ها :

تامپون یا بافر (Buffer) محلولی است که دارای موادی می باشد که در مقابل اضافه شدن اسید یا باز PH آن تغییر نمی کند و یا تغییر کمی از خود نشان می دهد . محول های

تامپون معمولاً " حاوی اسید ضعیف و نمک آن و یا باز ضعیف و نمک آن می باشد ، مثل کربناتها و بیکربناتها و محلول حاوی ترکیبات فسفاتها (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) .

طرز محاسبه PH محلول های تامپون :

PH محلول های تامپون از رابطه زیر بدست می آید . این رابطه به راحتی قابل اثبات است (برای تامپون حاصل از اسید ضعیف و نمک آن) .

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{اسید}]}$$

در این رابطه :

$$\text{PK}_a = -\log K_a$$

و K_a ثابت تفکیک اسید ضعیف تشکیل دهنده محلول بافر است .

محلول های تامپون در مهندسی آب و فاضلاب از اهمیت خاصی برخوردار هستند . ظرفیت تامپونی یکی از پارامترهای مهم در تصفیه بیولوژیک می باشد .

حلالیت گازها در آب

حلالیت گازها در آب تابع قانون هنری است . طبق این قانون مقدار هر گازی که در حجم معینی از آب یا سیال دیگری حل می شود ، در دمای ثابت مستقیماً متناسب با فشاری است که آن گاز بر آب اعمال می کند .

$$V = \alpha \acute{C} P$$

V : حجم گاز حل شده در محلول

α : ضریب حلالیت گاز

\acute{C} : غلظت گاز در فاز گازی

P : فشار کل گازهای در تماس با محلول یا آب

البته گازهایی که با آب ترکیب می شوند (مثل HCl , CO_2 , SO_2 و ...) از قانون فوق تبعیت نخواهند کرد . قانون هنری را می توان به صورت زیر هم نوشت .

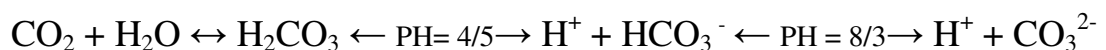
$$C = \alpha P \text{ تعادل}$$

P فشار جزئی گاز

در اینجا α را ثابت قانون هنری می گویند . قانون هنری حالت تعادلی یک سیستم گاز-مایع را بیان می کند و نه سرعت رسیدن به حالت تعادل را . ثابت هنری برای اکسیژن در آب 20°C , $43/8 \text{ mg/lit-atm}$ می باشد . در مهندسی محیط زیست , حلالیت گازها و یا به طور کلی انتقال گاز به داخل آب کاربردهای مهمی مثل هوادهی دارد .

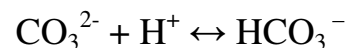
حلالیت گاز CO_2 در آب :

بیشتر گازها یا تا حدودی در آب حل می شوند و یا با آب واکنش می دهند . مثلاً O_2 و N_2 در آب حل می شوند ولی با آب ترکیب نمی گردند . حلالیت آن قبیل گازها تابع فشار آن گاز (در اتمسفر در تماس با آب) , دما و مقدار ناخالصیهایی موجود در آب می باشد . از جمله گازهایی که با آب ترکیب می شوند می توان آمونیاک و سولفید هیدروژن را نام برد . آمونیاک از تجزیه مواد آلی نیتروژن دار در آبها یا فاضلابها بوجود می آید . دی اکسید کربن گر چه حدود 0.04% هوا را تشکیل می دهد نقش مهمی در شیمی آب ایفا می کند , زیرا به سادگی با آب ترکیب می گردد و باعث تشکیل رادیکالهای کربنات و بیکربنات می شود . CO_2 ممکن است از هوا به داخل آب جذب گردد و یا ممکن است از تجزیه مواد آلی توسط میکروبها در آب بوجود آید . وقتی که به صورت محلول در آمد با آب تشکیل اسید کربنیک می دهد که واکنش آن بسته به مقدار PH آب چنین است .



اگر PH آب بزرگتر از ۴/۵ باشد و اسید کربنیک یونیزه می شود تا بیکربنات تشکیل گردد و اگر PH بزرگتر از ۸/۳ باشد به کربنات تبدیل می شود .

CO₂ گازی خورنده است لذا اگر PH آب پایین باشد اغلب باید آن را با مواد قلیایی خنثی کرد تا خورندگی پیش نیاید . از طرفی آبهای قلیایی حاوی یون های CO₃²⁻ تشکیل رسوب CaCO₃ می دهند. در این صورت تصفیه آب جهت کاهش PH یا نرم سازی آن ممکن است مناسب باشد . ماهیت کربنات - بیکربنات آب را می توان با افزایش تدریجی محلول اسیدی قوی به یک نمونه آب و بررسی نحوه تغییرات PH مطالعه کرد . این عمل که تیتراسیون نامیده می شود برای اندازه گیری قلیائیت آب به کار می رود (اسیدیته با تیتر کردن توسط یک محلول باز قوی اندازه گیری می شود) . هر گاه دو نمونه آب خالص (PH = ۷) با محولها اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم (NaOH) تیتر شود ، افزایش مقادیر بسیار کمی از هر کدام از دو محلول اسید یا باز به نمونه آب باعث تغییر ناگهانی در PH می گردد زیرا افزایش یا جذب یون هیدروژن بلافاصله در مقدار PH اثر می گذارد . اگر در آب خالصی که به دلیل حل کردن کربنات سدیم دارای غلظت زیاد یون کربنات شده است اسید اضافه شود اکثریت یونهای هیدروژن حاصل از افزایش اسید با یونهای کربنات ترکیب شده و یون بیکربنات تشکیل می دهند یعنی :



افزایش بیشتر یون هیدروژن (اسید) باعث تبدیل بیکربنات به اسید کربنیک در PH کمتر از ۴/۵ خواهد شد . یعنی :



در چنین حالتی با بهم زدن محلول ، گازهای حاصل از کربنات اولیه متصاعد می گردد . همانطور که ذکر شد محلولهایی که در صورت افزایش اسید یا باز در مقابل تغییر PH مقاومت از خود نشان می دهند ، محلولهای بافر یا تامپون هستند مثل فرمهای مختلف گاز CO_2 . اگر نمونه یک آب چاه که سختی نسبتاً بالایی داشته و PH آن ۷/۸ بوده تیتر کنیم ، عامل اصلی محلول تامپون برای این آب در PH ۴/۵ و ۸/۳ سیستم کربنات بیکربنات است .

اگر چه مقدار CO_2 در جو بسیار کم است لکن برای حیات در روی زمین اهمیت ویژه ای دارد . حلالیت CO_2 در آب در دمای معمولی و فشار اتمسفر و در یک فضای اشباع از CO_2 کمتر از ۲۰۰۰ mg/lit است . با توجه به مقدار ناچیز CO_2 در هوا ، آب باران حداکثر می تواند دارای ۱ mg/lit CO_2 باشد . البته آب هنگام عبور از لایه های زمین به علت تولید

CO_2 ناشی از فعالیت میکروبهای خاک صدها برابر این مقدار هم ممکن است به خود بگیرد . لذا آبهای زیر زمینی ممکن است حاوی ۱۰ تا بیش از ۱۰۰ mg/lit از گاز CO_2 محلول باشند . اگر آب مقطر کاملاً از CO_2 اشباع شود ، غلظت CO_2

در آن به ۱۶۰۰ میلی گرم در لیتر می رسد و PH آن تقریباً ۴ می گردد . اگر معادل این مقدار CO_2 اسید سولفوریک در آب حل شود PH به ۲/۵ خواهد رسید و این مبین این است که اسید کربنیک یک اسید ضعیف است .

حلالیت اکسیژن در آب :

تمام موجودات زنده به نحوی متکی به اکسیژن هستند تا بتوانند انرژی لازم برای رشد و سنتز را تامین نمایند . فرایندهای تصفیه بیولوژیک به علت نیازشان به اکسیژن محلول بیشتر حساسیت نشان می دهند . همانطور که ذکر شد

تمام گازهای اتمسفر تا حدودی در آب محلولند . نیتروژن و اکسیژن به مقدار کمی در آب حل می شوند و چون با آب واکنش شیمیایی نمی دهند حلالیت آنها مستقیماً متناسب با فشار جزئی آن در هوا است (قانون هنری) و با دما نیز تغییر می کند . همچنین حلالیت گازها در آبهای شور کمتر است .

با افزایش دما حلالیت اکسیژن در آبها کاهش می یابد و از طرفی سرعت فعالیتهای بیولوژیکی و نیاز به اکسیژن افزایش خواهد یافت . همچنین مقدار حلالیت اکسیژن در آبهای آلوده کمتر از آب تمیز است . نسبت مقدار حلالیت در آبهای آلوده به مقدار آن در آبهای تمیز را مقدار β می گویند .

حلالیت در آبهای آلوده

$B =$

حلالیت در آبهای تمیز

سرعت انحلال اکسیژن نیز در آبهای آلوده معمولاً نسبت به آبهای تمیز کمتر است که به نسبت آن α می گویند .

سرعت انحلال اکسیژن در آبهای آلوده

$\alpha =$

سرعت انحلال اکسیژن در آبهای تمیز

نمونه ارقام برای α و β به ترتیب $0/4$ و $0/8$ در بعضی

از فاضلابها می رسد و هر دو این پارامترها فاکتورهای

طراحی مهمی در انتخاب وسایل هوادهی هستند .

اهمیت اکسیژن محلول در بهسازی و تصفیه آبهای آلوده :

در فاضلابها ، اکسیژن محلول فاکتوری است که تعیین کننده

تغییرات بیولوژیکی توسط ارگانیسم های هوازی می باشد .

ارگانیسم های هوازی برای اکسیداسیون مواد آلی و معدنی

از اکسیژن آزاد (محلول) استفاده می کنند و محصولات نهایی بی ضرری تولید می کنند . در حالیکه ارگانیک های بی هوای چنین اکسیداسیونی را توسط احیا کردن بعضی از نمکهای معدنی مثل سولفات انجام می دهند و محصولات نهایی اغلب نامطلوب می باشند چون هر دو نوع ارگانیک ها در همه جا یافت می شوند . این نکته حایز اهمیت است که شرایط مساعد برای رشد ارگانیک های هوایی نگهداری شود (شرایط هوایی) در غیر این صورت ارگانیک های بی هوایی رشد خواهند کرد و شرایط نامطلوب ایجاد خواهد شد . لذا اندازه گیری اکسیژن محلول جهت نگهداری شرایط هوایی دارای اهمیت زیادی می باشد (مثلاً" در آبهای طبیعی که فاضلابها یا مواد آلوده را دریافت می کنند و نیز در تصفیه هوایی فاضلابها) . همچنین اکسیژن محلول پایه آزمایش BOD است که این آزمایش شدت آلودگی فاضلابهای بهداشتی و صنعتی را تعیین می کند . سرعت اکسیداسیون بیوشیمیایی را می توان با تعیین اکسیژن محلول باقیمانده در یک سیستم و در فاصله زمانهای مختلف بدست آورد . در تصفیه آب صنعتی نیز اکسیژن محلول از اهمیت خاصی برخوردار است . اکسیژن یک فاکتور پر اهمیت در خوردگی آهن و فولاد می باشد (بخصوص در سیستم های توزیع آب و بویلرها) . حذف اکسیژن از آب تغذیه دیگهای بخار نیروگاه ها به روش های مکانیکی و شیمیایی یک کار متداول می باشد . وجود اکسیژن محلول یک خطر عمومی برای دیگهای بخار می باشد. برای حذف اکسیژن محلول از آب دیگهای بخار از سولفیت سدیم یا هیدرازین استفاده می شود .

قلیائیت

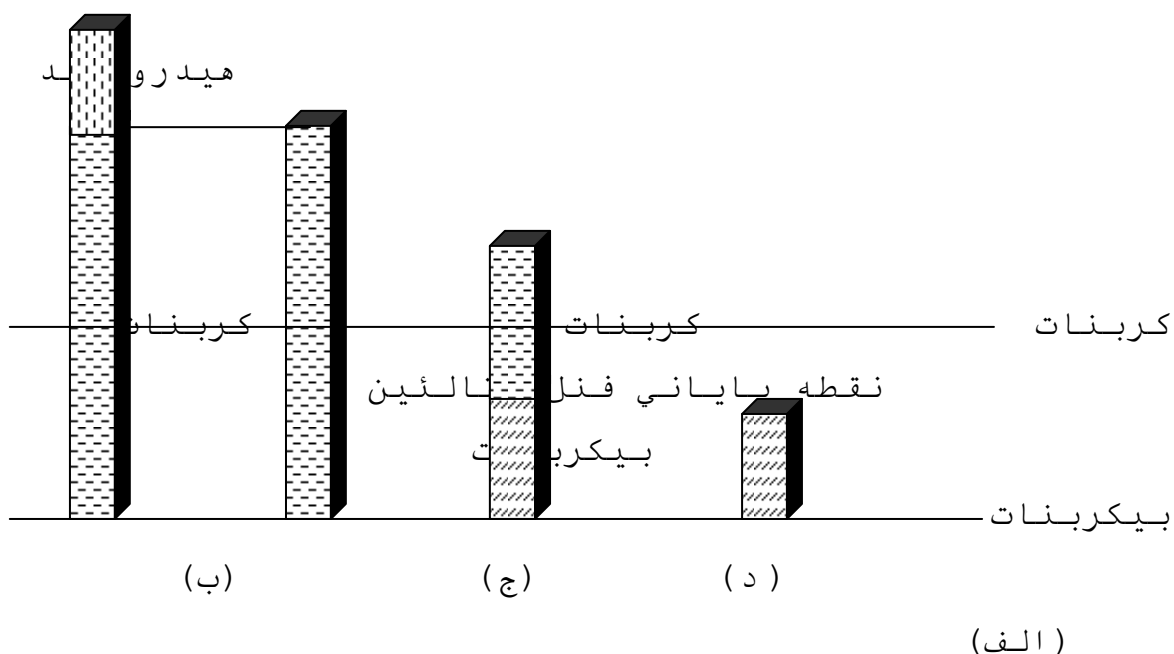
اگر به زبان ساده بیان شود ، حضور املاح بازی قلیایی مثل کربنات و بی کربنات سدیم ، پتاسیم و همچنین سود و پتاس قلیائیت آب را بوجود می آورند و به عبارتی برای تعیین قلیائیت یک نمونه آب یا محلولی باید به اندازه کافی اسید اضافه کرد تا با کلر ترکیبات قلیایی ترکیب شود . برای نشان دادن پایان واکنش اسید و ترکیبات قلیایی از اندیکاتورهای رنگی مثل متیل اورانژ (m) و فنل فتالئین (p) استفاده می شود که پایان واکنش را با تغییر رنگ نشان می دهد . مقدار اسید مصرف شده جهت رسیدن به نقطه پایانی واکنش (تغییر رنگ) را قلیائیت فنل فتالئین یا متیل اورانژ گویند . به طور کلی قلیائیت آب معیاری از ظرفیت آن در خنثی سازی اسیدها می باشد (Acid Capacity) و عموماً " قلیائیت آبهای طبیعی به علت وجود نمک اسیدهای ضعیف است گرچه بازهای ضعیف یا قوی نیز ممکن است باعث ایجاد قلیائیت در ین آبها گردند . اساساً" در آبهای طبیعی سه نوع آنیون ، قلیائیت آب را بوجود می آورند که عبارتند از کربنات (CO_3^{2-}) ، بیکربنات (HCO_3^-) و هیدروکسید (OH^-) و برای بیشتر کارهای عملی قلیائیت به علت عوامل دیگر را که در ادامه ذکر می شود می توان نادیده گرفت . دیگر نمکهای اسید ضعیف مثل براتها ، سیلیکاتها و فسفاتها نیز ممکن است به مقدار کم در آبها یافت شود . همچنین تعداد محدودی اسیدهای آلی مقاوم در مقابل تجزیه بیولوژیک نیز تشکیل نمکهایی می دهد که به قلیائیت آب اضافه می شوند . در آبهای آلوده و یا آبهای با حالت بی هوازی نیز اسیدهای ضعیفی مثل اسید استیک ، اسید پروپیونیک و غیره تشکیل می شوند که در قلیائیت شرکت می

کنند . در بعضی حالات هم آمونیاک و هیدروکسیدها نیز ممکن است سهمی از قلیائیت آب را شامل گردند . در آبهایی که جلبکها رشد و فعالیت زیاد داشته باشند , نیز ممکن است قلیائیت کربنات هیدروکسید به مقدار قابل ملاحظه ای وجود داشته باشد زیرا جلبکها CO_2 آزاد و یا ترکیبی موجود در آب را به مصرف می رسانند و حتی PH آب را به ۹ تا ۱۰ هم بالا می برند . ضمناً " قلیائیت در آبهای آشامیدنی از نظر بهداشت عمومی اهمیت چندانی ندارد هر چند که آبهای بسیار قلیایی ممکن است دلیلی نباشد . قلیائیت در تصفیه و تهیه آب و فاضلاب اهمیت خاصی دارد بویژه قلیائیت در آب صنعتی نقش عمده ای دارد و شناخت اثرات آن بسیار اهمیت دارد . در شکل زیر ارتباط بین انواع مختلف قلیائیت آب به صورت ترسیمی نشان داده شده است .

همچنین ارتباط بین انواع قلیائیت به صورت جدول ارائه شده است . با استفاده از این روابط و با داشتن قلیائیت p و m می توان غلظت بیکربناتها , کربناتها و هیدروکسید موجود در آب را حساب کرد .

نتایج تیتراسیون	نمونه آب محتوی :		
	هیدروکسید	کربنات	بی کربنات
$P = 0$	0	0	M
$2p < m$	0	2p	$M - 2p$
$2p = m$	0	2p	0
$2p > m$	$2p - m$	$(m - p) / 2$	0
$p = m$	p	0	0

شکل زیر نمودار ترسیمی شکل های مختلف قلیائیت در نمونه های آب نسبت به نقاط پایانی تیتراسیون می باشد .



اثر تغییرات PH روی توزیع انواع ترکیبات قلیایی و CO_2 یا ارتباط PH و قلیائیت :

بیشتر آبهای طبیعی حاوی قلیائیت بیکربنات هستند و PH آنها کمتر از حدود $8/4 - 8/2$ می باشد . در بالاتر از این PH عملاً CO_2 وجود ندارد و یون کربنات CO_3^{2-} بوجود می آید . البته خیلی از آبهای تصفیه شده با آهک دارای PH بالاتر از نقطه پایانی فنل فتالئین هستند و به اصطلاح حاوی قلیائیت P می باشند . در محدوده PH ($8/2$ تا $9/6$) کربناتها و بیکربناتها با هم وجود دارند و CO_2 و OH^- به مقدار قابل تشخیص وجود ندارد .

خلاصه ارتباط بین PH و فرمهای مختلف قلیائیت یا اسیدیته آب :

قلیائیت		PH
وجود ندارد	وجود دارد	
CO_2 و HCO_3^-	CO_3^{2-} و OH^-	قلیائی
CO_2 و OH^-	CO_3^{2-} و HCO_3^-	PH = ۸/۵ (نقطه پایانی در تیتراسیون با فنل)
—	CO_2 و HCO_3^- آزاد	خنثی
—	CO_2 آزاد و اسیدهای معدنی	PH حدود ۳
CO_2 سریعاً " متصاعد می شود		اسیدی

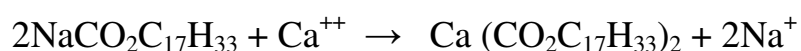
اهمیت قلیائیت در تصفیه آب :

در آبهای صنعتی همانطور که ذکر شد قلیائیت آب مترادف با وجود یون های HCO_3^- , CO_3^{2-} و OH^- می باشد . اگر قلیائیت کل (m) آبهای دیگ بخار زیاد باشد , در داخل دیگ تولید CO_2 می کند که وارد خطوط لوله بخار می شود و خوردگی ایجاد می کند . همچنین قلیائیت زیاد آبهای دیگ بخار از این جهت نامناسب است که به علت حضور غلظت زیاد OH^- شکنندگی قلیایی پیش خواهد آمد . همچنین قلیائیت زیاد در دیگ باعث حمل مواد (Carry Over) می شود . در سیستم های خنک کننده , قلیائیت کل آب معیاری است که باید در ارزیابی حالت خوردگی و یا تعیین رسوب ماده مشخص گردد (تعیین اندیس لانگ لایر) . همچنین مقدار قلیائیت آب در تصمیم گیری روش نرم سازی آب نقش مهمی دارد و انتخاب روش نرم سازی بوسیله آهک و سود پارامتری است که بسیار تعیین کننده است .

قلیائیت آبهای طبیعی به عنوان عامل تامپونی در آب عمل می کنند و لذا هر چه قلیائیت آب بیشتر باشد شدت تغییرات PH در برابر افزایش اسید یا باز کمتر خواهد بود. این نکته بویژه برای تصفیه فاضلابها اهمیت زیادی دارد. قلیائیت برای ارزیابی ظرفیت تامپونی فاضلابها تعیین می گردد. غیر از کاربردهای فوق، قلیائیت آب در دیگر فرایندهای تصفیه از قبیل انعقاد و لخته سازی باید به مقدار کافی وجود داشته باشد تا اینکه ترکیبات اسیدی حاصل از مواد لخته ساز یا منعقد کننده را خنثی سازد و PH آب را از تغییر شدید حفظ کند. بالاخره قلیائیت پارامتر مهمی در کنترل خوردگی آبها می باشد.

سختی و اثرات آن :

سختی آب به علت یونهای کلسیم و منیزیم می باشد. البته یونهای آهن، منگنز، آلومینیوم، باریم و استرانسیوم نیز در سختی آب شرکت می کنند، اما این یونها به مقدار زیاد در آبهای طبیعی وجود ندارد. سختی آبها بیشتر تابع شرایط ژئولوژیک و زمین شناسی منطقه می باشد. آبهای با سختی بیشتر از $300-500 \text{ mg/l, CaCO}_3$ را آبهای خیلی سخت برای مصرف شهری تلقی می کنند، که در چنین آبهایی مصرف صابون خیلی بالا خواهد رفت و رسوبات نامطلوبی در وسایل حرارتی و لوله ها تولید خواهد شد. صابون سدیمی با سختی آب چنین ترکیب می شود و تولید رسوبات دلمه ای (Curd) می کند.



بعضی از آبهای طبیعی خیلی نرم هستند ولی بعضی هم ممکن است چند صد ppm سختی داشته باشند. در صنعت سختی آب منشاء تشکیل رسوب است (بویژه در دستگاه هایی که با

تبادل حرارت سروکار دارند) . سختي آب را بوسيله روش هاي متعددي مي توان حذف کرد :

۱- روش آهک و سود : براي بهبود راندمان آهک زني

از مواد منعقد کننده به ميزان ۵۰-۲۰ ppm استفاده مي شود . از آهک براي حذف سختي موقت و از سود براي حذف سختي غير کربناته يا دائم استفاده مي شود .

۲- نرم سازي با رزين (تبادل يون)

۳- روش آهک و رزين

که اين مباحث به طور کامل در تصفيه آب بيان خواهد شد .